

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

Kemichi  
05-047611

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of a solid electrolytic capacitor.

[0002]

[Description of the Prior Art] The solid electrolytic capacitor of the structure which forms a dielectric oxide film in a valve action surface of metal, forms a conductive polymer film on this dielectric oxide film, and is made into a solid electrolyte is proposed. In order to apply the conductive polymer film by electrolytic polymerization as a solid electrolyte, after forming the conductive polymer film by the chemistry oxidation polymerization as a precoat layer on a dielectric oxide film, the solid electrolytic capacitor of the structure which forms the conductive polymer film by electrolytic polymerization on this conductive polymer film, and is made into a solid electrolyte is proposed (JP,63-173313,A). Moreover, after forming the thin film of conductive metallic compounds, such as manganese dioxide, as a precoat layer on a dielectric oxide film, the solid electrolytic capacitor of the structure which forms the conductive polymer film by electrolytic polymerization on this thin film, and is made into a solid electrolyte is proposed (JP,63-158829,A). These capacitors are excellent in the frequency characteristic, an electrical property, and thermal resistance compared with the conventional capacitor.

[0003] In manufacture of these solid electrolytic capacitors, when contacting a conductor from the exterior and forming the conductive polymer film by electrolytic polymerization, there is a possibility that a conductor may damage a dielectric oxide film physically, and in order to prevent this, the method of carrying out covering protection of a part of dielectric oxide film by the insulating macromolecule is proposed (JP,62-261837,A). Moreover, in order to control uniformly the area which forms a solid electrolyte or to protect a weak end-face portion to a withstand voltage, covering with an insulating resin the portion which does not form a solid electrolyte is used widely. Since these covering methods generally carried out application hardening of the insulating resin or were performed by sticking an insulating tape etc., adhesion might also spoil capacitor properties -- it is bad, and a pinhole occurs on an application film and a withstand voltage falls. Moreover, there is a problem also in workability and mass-production nature.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place made into the purpose of this invention is offering the manufacture method of the solid electrolytic capacitor which forms the insulating paint film which is uniform into a part of portion [ at least ] which does not form a solid electrolyte, and does not have a defect, and was excellent in mass-production nature in the solid electrolytic capacitor of the structure which forms a dielectric oxide film in a valve action surface of metal, forms a conductive polymer film on this dielectric oxide film, and is made into a solid electrolyte.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention persons came to complete the manufacture method of the solid electrolytic capacitor which can solve the above-mentioned problem, as a result of inquiring wholeheartedly.

[0006] Namely, it sets to the solid electrolytic capacitor which comes to form a solid electrolyte in the position of the request on the valve action metal in which the dielectric oxide film was formed on the front face. After forming a polyamic-acid film according to electrodeposition from the electrodeposited liquid which contains a polyamic-acid salt in a part of portion [ at least ] which does not form a solid electrolyte, It is the manufacture method of the solid electrolytic capacitor which carries out dehydration hardening and is characterized by forming and insulation-izing a polyimide film, and is the manufacture method of the solid electrolytic capacitor characterized by performing masking removable in the position of the request which forms a solid electrolyte in this manufacture method. Hereafter, the manufacture method of this solid-state electrolytic capacitor is explained in full detail.

[0007] It uses in the configuration of the monotonous veneer or a monotonous laminate, winding, a sintered compact, etc., using aluminum, a tantalum, or titanium as a valve action metal. The case where aluminum is used by using this invention as a valve action metal is explained.

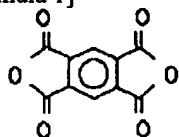
[0008] After connecting an anode plate lead through a lead tab, performing electrolytic oxidation in solution, such as adipic-acid ammonium, after \*\*\*\*\*ing the front face of an aluminum foil, and forming a dielectric oxide film in a front face, it masks only at the portion which forms a solid electrolyte. Masking uses the material which can remove and does not dissolve in polyamic-acid salt electrodeposition liquid. Adhesive tapes, such as an oak which gives an example, a polyimide, and polyester, are stuck, or the water soluble polymer which is hard to dissolve in organic solvents, such as a general resist material and polyvinyl alcohol, is applied. When screen-stencil etc. is used, these applications can form much masking sections in the foil of a large area at once, and its mass-production nature is good for it.

[0009] How to form an insulating polyimide film in portions other than the masking section is described below. After making a tetracarboxylic acid anhydride and a diamine react and considering as a polyamic acid, it dissolves in an organic solvent, a base is added, a part or all of a carboxyl group of a polyamic acid is neutralized, and the polyamic-acid salt used for electrodeposition is obtained. Although not limited especially as a tetracarboxylic acid anhydride, a compound as shown, for example in (1) - (6) of \*\* 1 can be used. Especially as a diamine, although not limited, a compound (X expresses O, CH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and C (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> among a formula) as shown in (7) - (10) of \*\* 2 can be used. Moreover, aliphatic diamines other than these, such as ethylenediamine and a hexamethylenediamine, can be used. Although it will not be limited especially if a polyamic acid is dissolved as an organic solvent, high polar solvents, such as a - dimethylacetamide, and N and N'N, N'-dimethylformamide, dimethoxyethane, N-methyl pyrrolidone, N-methyl caprolactam, and dimethyl

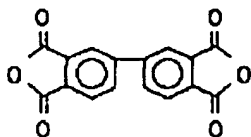
sulfoxide, are suitable. Moreover, although not limited especially as a base, there are nitrogen-containing complex aromatic compounds, such as alkylamines, such as inorganic basic salt, such as inorganic hydroxides, such as a sodium hydroxide, and a sodium carbonate, a trimethylamine, and a triethylamine, a pyridine, a quinoline, and an isoquinoline, etc.

[0010]

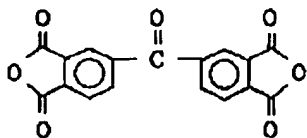
[Formula 1]



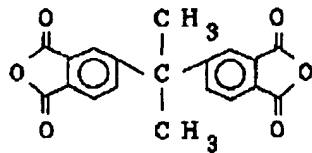
( 1 )



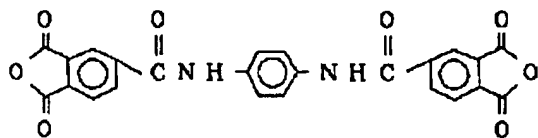
( 2 )



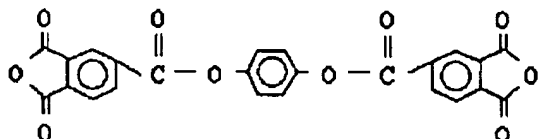
( 3 )



( 4 )



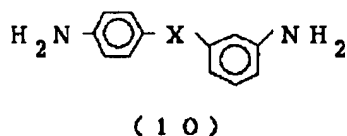
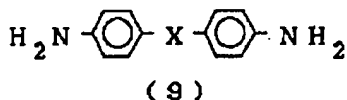
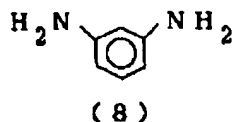
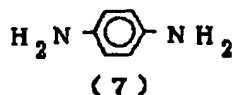
( 5 )



( 6 )

[0011]

[Formula 2]



[0012] The poor solvent of a polyamic acid is added suitably, using the polyamic-acid salting-in liquid obtained as mentioned above as it is, and it considers as electrodeposited liquid. Although the poor solvent of the polyamic acid used at this time changes with polyamic acids to be used, generally there are nitroalkanes, such as organochlorine compounds, such as aromatic hydrocarbons, such as ketones, such as alcohols, such as a methanol, ethanol, ethylene glycol, a propylene glycol, and a glycerol, an acetone, a methyl ethyl ketone, and a cyclohexanone, benzene, toluene, and a xylene, a carbon tetrachloride, and chloroform, a nitromethane, and a nitroethane, etc.

[0013] After being immersed, using as an anode plate the element which masked this electrodeposited liquid, being electrodeposited by impressing the voltage of 1-300V between external cathode and forming a polyamic-acid film in addition to the masking section, dehydration hardening is carried out and a polyimide film is formed. The chemical treatment of being immersed in heating dehydration processing, or an acetic anhydride / pyridine / benzene mixed solution performs dehydration hardening. An electrodeposition process can cover a unnecessary portion also with the foil of a large area at once, and is excellent in mass-production nature with the foil. Then, masking material is removed and a solid electrolyte is formed in this portion. In addition, only a predetermined portion may be flooded with electrodeposited liquid; without masking, and formation of an electrodeposited polyimide film can skip the process which removes masking material at this time.

[0014] As a solid electrolyte, an inorganic semiconductor, an organic semiconductor, and a conductive polymer are used. When using a conductive polymer, the conductive metallic-compounds layer of forming a conductive polymer film according to the chemistry oxidation polymerization of a conductive polymer monomer, or forming the conductive manganese dioxide layer by the pyrolysis of manganese nitrate first, is formed, or a conductive precoat layer is formed in the conductive polymer solution of solvent fusibility, or the solution of a tetracyano quinodimethan complex by carrying out immersing dryness etc. Then, this element is immersed into the electrolytic solution containing a supporting electrolyte and a conductive polymer monomer, a conductive precoat layer is contacted in a conductor from the exterior, it considers as an anode plate, electrolytic polymerization is performed, and the conductive polymer film by electrolytic polymerization is formed in the front face. At this time, if the conductive precoat layer formed on the electrodeposited polyimide is contacted and a conductor is used as an anode plate at it, a dielectric oxide film will not be damaged.

[0015] After an appropriate time, a conductive paint film is formed in the conductive polymer film front face by electrolytic polymerization with a carbon paste and a conductive paste. Then, sheathing of sealing in a resin mould or a sheathing case is performed, and a capacitor is obtained.

[0016] Since a part of portion [ at least ] which does not form a solid electrolyte is covered with an electrodeposited polyimide according to this invention, it excels chemical-resistant, and it is uniform, and thermal resistance and since it excels in adhesion intensity, the leakage current becomes small and the capacitor property is excellent. Moreover, since a polyimide can be once formed in the whole surface by electrodeposition also with a large area foil, it excels in mass-production nature. In addition, after covering the unnecessary portion of an unsettled aluminum plate with an electrodeposited polyimide first and etching and degassing the non-covered section, it is also possible to form a solid electrolyte and to obtain a solid electrolytic capacitor.

[0017]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained in detail based on a drawing. In addition, the "section" used for below expresses the "weight section."

[0018] After carrying out the chemical conversion of the 100mmx100mm aluminum plate which \*\*\*\*\*ed example 1 front face by 30V in adipic-acid ammonium solution and forming a dielectric oxide film, as shown in drawing 1 , polyvinyl alcohol was screen-stenciled,

masking 2 was performed, as further shown in drawing 2, the polyimide tape was stuck and masking 3 was performed. On the other hand, the p-phenylene diamine 9.9 section and the pyromellitic acid 2 anhydride 20.1 section were made to add and react to the dimethylformamide 70 section, the polyamic-acid solution was obtained, the trimethylamine 5.4 section and the methanol 70 section were added to this, and it considered as electrodeposited liquid. After having put this electrodeposited liquid into the stainless steel container, being immersed, using the masked aluminum plate as the anode plate and being electrodeposited for 10 minutes by 40V by using a stainless steel container as cathode, predrying was carried out at 70 degrees C. Next, after washing this board in warm water and removing the masking material of polyvinyl alcohol, it heated at 250 degrees C and covered with the polyimide film of 20-micrometer \*\* except the masking section. After flooding this board with a pyrrole 2mol/l. ethanol solution, it was immersed in 0.5 mol/l ammonium-persulfate solution, and the polypyrrole film by the chemistry oxidation polymerization was formed. Then, in the electrolytic solution containing pyrrole monomer 0.5 mol/l and 2-naphthalene sulfonic-acid sodium 0.3 mol/l, the electrolysis-with-constant-current polymerization (0.5mA/piece, 90 minutes) was performed between external electrodes, and the polypyrrole film by electrolytic polymerization was formed. This board was pulled out from the electrolytic solution, after lengthening and removing masking of a polyimide tape, as shown in drawing 3, it cut on the electrodeposited polyimide film and 50 elements were obtained. After having attached the anode plate lead in the portion which lengthened and removed the polyimide tape, and having applied colloidal carbon and the silver paste on the polypyrrole film, forming the conductive paint film and taking out a counter electrode from the part, the mould was carried out by the epoxy resin and the capacitor with a rated voltage 16V and a rated electrostatic capacity of 10 micro F was completed. The average of the initial property of the obtained capacitor is shown in Table 1.

[0019] In example of comparison 1 example 1, the capacitor was completed like the example 1 except having used and applied the roll all over the aluminum plate which masked the polyamic-acid solution which made the p-p phenylenediamine 9.9 section and the pyromellitic acid 2 anhydride 20.1 section add and react to the dimethylformamide 70 section instead of using an electrodeposited polyimide film. The average of the initial property of the obtained capacitor is shown in Table 1. An application film is uneven, a pinhole occurs and the capacitor of the example 1 of comparison has the large leakage current.

[0020] The chemical conversion of the with a width-of-face length [ 6mm length of 4mm ] which attached the example 2 anode-plate lead aluminum foil was carried out by 60V, and the dielectric oxide film was formed. The polyimide film of 30-micrometer \*\* was formed in the portion which considers as masking on both sides of 4mm of points of the side which has not attached the anode plate lead of this foil with a Teflon board, is flooded with the electrodeposited liquid of the same composition as an example 1 in this foil, performs electrodeposition by 70V for 10 minutes, heats at 200 degrees C, and has not been pinched with a Teflon board. After removing a Teflon board, it was immersed in the manganese nitrate solution of specific gravity 1.4, this portion was pyrolyzed at 200 degrees C for 5 minutes, and the conductive manganese dioxide layer was formed. Then, in the electrolytic solution containing pyrrole monomer 0.5 mol/l and 2-naphthalene sulfonic-acid sodium 0.3 mol/l, the electrolysis-with-constant-current polymerization (0.5mA/piece, 90 minutes) was performed between external electrodes, and the polypyrrole film by electrolytic polymerization was formed. On the polypyrrole film, colloidal carbon and the silver paste were applied, the conductive paint film was formed, after taking out a counter electrode from the part, the mould was carried out by the epoxy resin and the capacitor rated voltage 25V and whose rated electrostatic capacity are 2.2 micro F was completed. The initial property of the obtained capacitor is shown in Table 1.

[0021]

[Table 1]

	C ( $\mu$ F )	$\tan \delta$ (%)	E S R ( $m\Omega$ )	L C ( $\mu$ A )
実施例 1	1 0 . 7	0 . 8 6	1 9	0 . 0 0 6
実施例 2	2 . 4	1 . 0 5	3 4	0 . 0 0 9
比較例 1	1 0 . 3	1 . 0 2	2 1	1 . 7

Electrostatic capacity (C) and dielectric loss ( $\tan \delta$ ) show the measured value in 120Hz, and equivalent series resistance (ESR) shows the measured value in 100kHz. The leakage current (LC) shows rated voltage and the measured value for 1 minute.

[0022]

[Effect of the Invention] According to the manufacture method of the solid electrolytic capacitor which covers with an electrodeposited polyimide a part of portion [ at least ] which does not form the solid electrolyte of the valve action surface of metal in which the dielectric oxide film of this invention was formed, there is no generating of a pinhole etc., it is uniform, and insulation-ization which was excellent in adhesion intensity can be performed, and thermal resistance can manufacture the good outstanding capacitor small [ the leakage current ]. Moreover, since a polyimide can be once formed in the whole surface by electrodeposition also with a large area foil, mass-production nature is also excellent.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the solid electrolytic capacitor which carries out dehydration hardening and is characterized by forming and insulation-izing a polyimide film after forming a polyamic-acid film according to electrodeposition from the electrodeposited liquid which contains a polyamic-acid salt in a part of portion [ at least ] which does not form a solid electrolyte in the solid electrolytic capacitor which comes to form a solid electrolyte in the position of the request on the valve action metal in which the dielectric oxide film was formed on the front face.

[Claim 2] The manufacture method of the solid electrolytic capacitor according to claim 1 characterized by performing masking removable in the position of the request which forms a solid electrolyte.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the \*\* type view of masking screen-stenciled on the aluminum plate.

[Drawing 2] It is the \*\* type view which masked on screen-stencil and the polyimide tape on the aluminum plate.

[Drawing 3] It is explanatory drawing of the process which cuts an aluminum plate on an electrodeposited polyimide film.

[Description of Notations]

1 Aluminum Plate

2 Masking by Screen-stencil

3 Masking on Polyimide Tape

4 Polypyrrole Film

5 Electrodeposited Polyimide Film

6 Cutting Part

---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05047611 A**(43) Date of publication of application: **26.02.93**

(51) Int. Cl. **H01G 9/24**  
**H01G 9/02**  
**H01G 9/05**

(21) Application number: **03223634**(22) Date of filing: **09.08.91**(71) Applicant: **JAPAN CARLIT CO LTD:THE**

(72) Inventor: **HASHIZUME KENICHI**  
**FUKUDA MINORU**  
**YAMAMOTO HIDEO**  
**ISA ISAO**

(54) **PRODUCTION OF SOLID ELECTROLYTIC  
CAPACITOR**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To allow uniform and strongly adhesive insulation without pin holes, reduce leakage current and improve heat resistance by forming a polyamic acid film on the surface of valve action metal on which solid electrolyte is not formed, then, forming a polyamide film and insulating the film.

**CONSTITUTION:** Solid electrolyte is formed at a desired position on valve action metal such as aluminum on which a dielectric oxide film is formed. At least on a part in the area where the solid electrolyte is not formed, a polyamic acid film is formed of electrocoating liquid that contains a salt of polyamic acid by electrocating. Then, a polyimide film is formed by dehydrate-setting to permit insulation. Removable masking is performed at a desired

position on which the solid electrolyte is formed. When aluminum is used as the valve action metal, the surface of aluminum foil is etched, electrolytic oxidation is performed in solution such as adipic acid ammonium and the dielectric oxide film is formed. Then, only the part on which the solid electrolyte is formed is masked.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 4 7 6 1 1

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 2 月 26 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01G 9/24		C 7924-5E		
9/02	331	7924-5E		
9/05		H 7924-5E		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 3 - 2 2 3 6 3 4

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 8 月 9 日

(71) 出願人 0 0 0 2 2 8 3 4 9

日本カーリット株式会社  
東京都千代田区丸の内 1 丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 橋詰 賢一

群馬県渋川市半田 2 4 7 0 番地 日本カー  
リット株式会社中央研究所内

(72) 発明者 福田 実

群馬県渋川市半田 2 4 7 0 番地 日本カー  
リット株式会社中央研究所内

(72) 発明者 山本 秀雄

群馬県渋川市半田 2 4 7 0 番地 日本カー  
リット株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサにおいて、固体電解質を形成しない部分の少なくとも一部分に、ポリアミック酸塩を含む電着液からポリアミック酸膜を電着形成後、脱水硬化しポリイミド膜を形成して絶縁化することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法であり、また、該製造方法において、固体電解質を形成する所望の位置に除去可能なマスキングを行うことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【効果】 ビンホールなどの発生がなく均一で密着強度の優れた絶縁化ができ、漏れ電流が小さく、かつ耐熱性が良いコンデンサを製造できる。また、大面積箔でも一度の電着で全面にポリイミドを形成できるので量産性も優れている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサにおいて、固体電解質を形成しない部分の少なくとも一部分に、ポリアミク酸塩を含む電着液から電着によりポリアミク酸膜を形成した後、脱水硬化してポリイミド膜を形成して絶縁化することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】 固体電解質を形成する所望の位置に、除去可能なマスキングを行うことを特徴とする請求項 1 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 弁作用金属表面に誘電体酸化皮膜を形成し、該誘電体酸化皮膜上に導電性高分子膜を形成して固体電解質とする構造の固体電解コンデンサが提案されている。電解重合による導電性高分子膜を固体電解質として応用するため、誘電体酸化皮膜上にプレコート層として化学酸化重合による導電性高分子膜を形成した後、該導電性高分子膜上に電解重合による導電性高分子膜を形成して固体電解質とする構造の固体電解コンデンサが提案（特開昭 6 3 - 1 7 3 3 1 3）されている。また、誘電体酸化皮膜上にプレコート層として二酸化マンガンの導電性の金属化合物の薄膜を形成した後、該薄膜上に電解重合による導電性高分子膜を形成して固体電解質とする構造の固体電解コンデンサが提案（特開昭 6 3 - 1 5 8 8 2 9）されている。これらのコンデンサは従来のコンデンサに比べ、周波数特性、電気的特性及び耐熱性が優れている。

【0003】 これらの固体電解コンデンサの製造において、外部から導電体を接触させて電解重合による導電性高分子膜を形成する場合、導電体が誘電体酸化皮膜を物理的に損傷する恐れがあり、これを防ぐため誘電体酸化皮膜の一部を絶縁性高分子で被覆保護する方法が提案（特開昭 6 2 - 2 6 1 8 3 7）されている。また、固体電解質を形成する面積を一定にコントロールしたり、耐電圧に弱い端面部分を保護するために固体電解質を形成しない部分を絶縁性の樹脂で被覆することが汎用されている。これらの被覆方法は一般に絶縁性樹脂を塗布硬化したり、絶縁性のテープを貼るなどの方法で行われているので、密着性も悪く、塗布膜にピンホールが発生して耐電圧が低下するなどコンデンサ特性を損なうこともあった。また、作業性、量産性にも問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的とするところは、弁作用金属表面に誘電体酸化皮膜を形成し、該誘電体酸化皮膜上に導電性高分子膜を形成して固体電解

質とする構造の固体電解コンデンサにおいて、固体電解質を形成しない部分の少なくとも一部分に均一で欠陥がなく、かつ、量産性の優れた絶縁性塗膜を形成する固体電解コンデンサの製造方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討した結果、上記問題を解決しうる固体電解コンデンサの製造方法を完成するに至った。

【0006】 すなわち、表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサにおいて、固体電解質を形成しない部分の少なくとも一部分に、ポリアミク酸塩を含む電着液から電着によりポリアミク酸膜を形成した後、脱水硬化してポリイミド膜を形成して絶縁化することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法であり、また、該製造方法において、固体電解質を形成する所望の位置に除去可能なマスキングを行うことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法である。以下、本固体電解コンデンサの製造方法について詳述する。

【0007】 弁作用金属としては、アルミニウム、タンタルまたはチタンを用い、平板の単板または積層板、巻回、焼結体などの形状で用いる。本発明を弁作用金属としてアルミニウムを用いる場合について説明する。

【0008】 アルミニウム箔の表面をエッチングした後、リードタブを介して陽極リードを接続し、アジピン酸アンモニウムなどの水溶液中で電解酸化を行い表面に誘電体酸化皮膜を形成した後、固体電解質を形成する部分にのみマスキングを行う。マスキングは除去可能でポリアミク酸塩電着液に溶解しない材料を使用する。一例をあげるなら、ポリイミド、ポリエステルなどの粘着テープを貼ったり、一般のレジスト材料、ポリビニルアルコールなどの有機溶媒に溶解し難い水溶性高分子を塗布する。これらの塗布はスクリーン印刷などを用いると大面積の箔に一度に多数のマスキング部を形成でき量産性が良い。

【0009】 マスキング部以外の部分に絶縁性ポリイミド膜を形成する方法について以下に述べる。テトラカルボン酸無水物とジアミンとを反応させてポリアミク酸とした後、有機溶媒に溶解し、塩基を加えて、ポリアミク酸のカルボキシル基の一部または全部を中和して、電着に用いるポリアミク酸塩を得る。テトラカルボン酸無水物としては特に限定されないが、例えば化 1 の

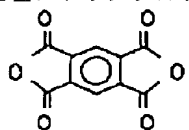
(1) ~ (6) に示すような化合物を使用することができる。ジアミンとしては、特に限定されないが例えば化 2 の (7) ~ (10) に示すような化合物（式中、X は O、CH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を表す）を使用することができる。また、これらの他にもエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン類も使用することができる。有機溶媒としてはポリアミク酸を溶解するものであれば特に限定されないが、

N, N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、N-メチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシドなどの高極性溶媒が好適である。また、塩基としては特に限定されないが、水酸化ナトリウムなどの無機水酸化物、炭酸ナトリウムなどの無機塩基性塩、トリメチルアミ

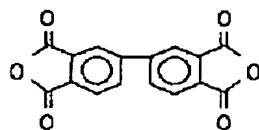
ン、トリエチルアミンなどのアルキルアミン類、ピリジン、キノリン、イソキノリンなどの含窒素複素芳香族化合物などがある。

【 0 0 1 0 】

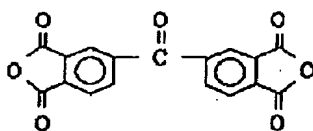
【 化 1 】



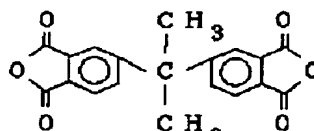
( 1 )



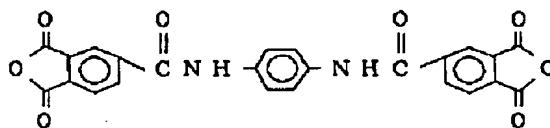
( 2 )



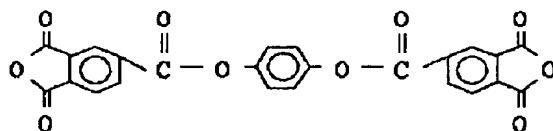
( 3 )



( 4 )



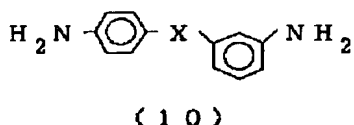
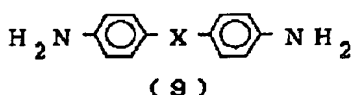
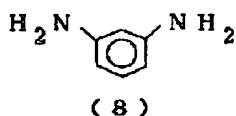
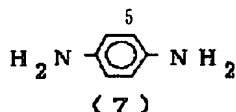
( 5 )



( 6 )

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】



【0012】以上のようにして得たポリアミック酸塩溶液をそのまま用いるか、またはポリアミック酸の貧溶媒を適宜加えて電着液とする。このとき用いるポリアミック酸の貧溶媒は用いるポリアミック酸により異なるが、一般的には、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルムなどの有機塩素化合物、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロアルカンなどがある。

【0013】この電着液にマス킹した素子を浸漬して陽極とし、外部陰極との間に1~300Vの電圧を印加して電着を行い、マス킹部以外にポリアミック酸膜を形成した後、脱水硬化してポリイミド膜を形成する。脱水硬化は、加熱脱水処理または無水酢酸/ピリジン/ベンゼン混合溶液に浸漬するなどの化学処理によって行う。電着法は、大面積の箔でも不用部分を一度に被覆でき、量産性に優れている。この後、マス킹材を除去し、この部分に固体電解質を形成する。なお、電着ポリイミド膜の形成は、マス킹をせずに所定部分のみ電着液に浸漬しても良く、この時はマス킹材を除去する工程が省ける。

【0014】固体電解質としては無機半導体、有機半導体、導電性高分子を使用する。導電性高分子を用いる場合、まず、導電性高分子モノマーの化学酸化重合により導電性高分子膜を形成するか、または硝酸マンガンの熱

6

分解により導電性の二酸化マンガ層を形成するなどの導電性金属化合物層を形成するか、または溶媒可溶性の導電性高分子溶液やテトラシアノキノジメタン錯体の溶液に浸漬乾燥するなどにより、導電性のプレコート層を形成する。その後、この素子を支持電解質及び導電性高分子モノマーを含む電解液中に浸漬し、導電性のプレコート層に外部から導電体を接触して陽極とし電解重合を行い、その表面に電解重合による導電性高分子膜を形成する。この時、電着ポリイミド上に形成した導電性のプレコート層に導電体を接触して陽極とすると誘電体酸化皮膜を損傷しない。

【0015】しかる後、電解重合による導電性高分子膜表面にカーボンペースト及び導電性ペーストにより導電性塗膜を形成する。その後、樹脂モールドまたは外装ケースに密封するなどの外装を施しコンデンサを得る。

【0016】本発明によると、固体電解質を形成しない部分の少なくとも一部分を電着ポリイミドで被覆するので、耐熱性、耐薬品性に優れ、かつ、均一で密着強度に優れているため漏れ電流が小さくなりコンデンサ特性が優れている。また、大面積箔でも一度の電着で全面にポリイミドを形成できるので量産性に優れている。なお、初めに未処理のアルミニウム板の不用部分を電着ポリイミドで被覆した後、未被覆部をエッチング、化成してから、固体電解質を形成して固体電解コンデンサを得ることも可能である。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて詳細に説明する。なお以下に用いる「部」は、「重量部」を表す。

#### 30 【0018】実施例1

表面をエッチングした100mm×100mmのアルミニウム板をアジピン酸アンモニウム水溶液中で30Vで化成処理し誘電体酸化皮膜を形成した後、図1に示すように、ポリビニルアルコールをスクリーン印刷してマス킹2を施し、さらに図2に示すようにポリイミドテープを貼ってマス킹3を行った。一方、p-フェニレンジアミン9.9部とピロメリット酸二無水物20.1部をジメチルホルムアミド70部に加えて反応させポリアミック酸溶液を得、これにトリメチルアミン5.4部、メタノール70部を加えて電着液とした。該電着液をステンレス容器に入れ、マス킹したアルミニウム板を浸漬して陽極とし、ステンレス容器を陰極として40Vで10分間電着した後、70℃で予備乾燥した。次に、この板を温水中で洗浄してポリビニルアルコールのマス킹材を除去した後、250℃で加熱して20μm厚のポリイミド膜でマス킹部以外を被覆した。この板を、ピロール2mol/lのエタノール溶液に浸漬した後、0.5mol/l過硫酸アンモニウム水溶液に浸漬して、化学酸化重合によるポリピロール膜を形成した。その後、ピロールモノマー0.5mol/l及び2-ナフタレンスルホン酸ナトリウム0.3mol/lを

含む電解液中で、外部電極との間に定電流電解重合 (0.5mA/個, 90分) を行い、電解重合によるポリピロール膜を形成した。この板を電解液から引出し、ポリイミドテープのマスキングを引き剥した後、図3に示すように電着ポリイミド膜上で切断して50個の素子を得た。ポリイミドテープを引き剥した部分に陽極リードを取付け、またポリピロール膜上にはコロイダルカーボン及び銀ペーストを塗布して導電性塗膜を形成し、その一部から対極を取り出した後、エポキシ樹脂でモールドして定格電圧16V、定格静電容量10 $\mu$ Fのコンデンサを完成した。10 得られたコンデンサの初期特性の平均値を表1に示す。

#### 【0019】比較例1

実施例1において、電着ポリイミド膜を用いる代わりに、p-パラフェニレンジアミン9.9部とピロメリット酸二無水物20.1部をジメチルホルムアミド70部に加えて反応させたポリアミック酸溶液をマスキングしたアルミニウム板の全面にロールを用いて塗布した以外は実施例1と同様にしてコンデンサを完成した。得られたコンデンサの初期特性の平均値を表1に示す。比較例1のコンデンサは、塗布膜が不均一でピンホールが発生し、漏れ20 電流が大きい。

#### 【0020】実施例2

陽極リードを取り付けた幅4mm長さ6mmのアルミニウム箔を60Vで化成処理し誘電体酸化皮膜を形成した。該箔の陽極リードを取り付けていない側の先端部4mmをテフロン板で挟んでマスキングとし、該箔を実施例1と同じ組成の電着液に浸漬して70Vで10分電着を行い200℃で加熱して、テフロン板で挟んでいない部分に30 $\mu$ m厚のポリイミド膜を形成した。テフロン板を取り除いた後、この部分を比重1.4の硝酸マンガン水溶液に浸漬し200℃で5分熱分解して、導電性の二酸化マンガン層を形成した。その後、ピロールモノマー0.5mol/l及び2-ナフタレンスルホン酸ナトリウム0.3mol/lを含む電解液中で、外部電極との間に定電流電解重合 (0.5mA/個, 90分) を行い、電解重合によるポリピロール膜を形成した。ポリピロール膜上にコロイダルカーボン及び銀ペーストを塗布して導電性塗膜を形成し、その一部から対極を取り出した後エポキシ樹脂でモールドして定格電圧25V、定格静電容量が2.2 $\mu$ Fのコンデンサを完成した。得られたコンデンサの初期特性を表1に示す。

#### 【0021】

【表1】

	C( $\mu$ F)	$\tan \delta$ (%)	ESR(m $\Omega$ )	LC( $\mu$ A)
実施例1	10.7	0.86	19	0.006
実施例2	2.4	1.05	34	0.009
比較例1	10.3	1.02	21	1.7

静電容量 (C) 及び誘電損失 ( $\tan \delta$ ) は120Hzでの測定値を、等価直列抵抗 (ESR) は100kHzでの測定値を示す。漏れ電流 (LC) は定格電圧、1分間での測定値を示す。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明の誘電体酸化皮膜を形成した并作用金属表面の固体電解質を形成していない部分の少なくとも一部分を電着ポリイミドで被覆する固体電解コンデンサの製造方法によると、ピンホールなどの発生がなく均一で密着強度の優れた絶縁化ができ、漏れ電流が小さく、かつ耐熱性が良い優れたコンデンサを製造できる。また、大面積箔でも一度の電着で全面にポリイミドを形成できるので量産性も優れている。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】アルミニウム板上にスクリーン印刷したマスキングの模式図である。

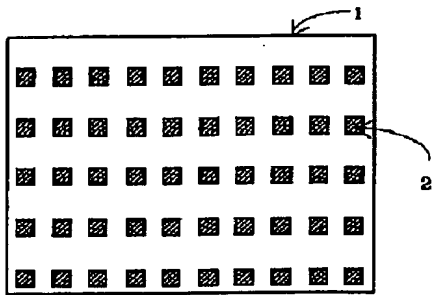
【図2】アルミニウム板上にスクリーン印刷、及びポリイミドテープでマスキングした模式図である。

【図3】アルミニウム板を電着ポリイミド膜上で切断する工程の説明図である。

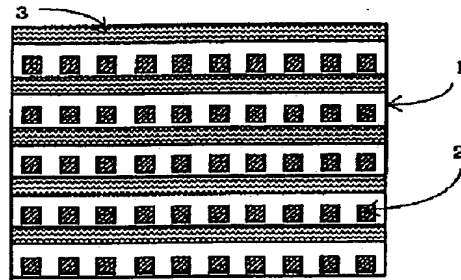
#### 【符号の説明】

- 1 アルミニウム板
- 2 スクリーン印刷によるマスキング
- 3 ポリイミドテープによるマスキング
- 4 ポリピロール膜
- 5 電着ポリイミド膜
- 6 切断箇所

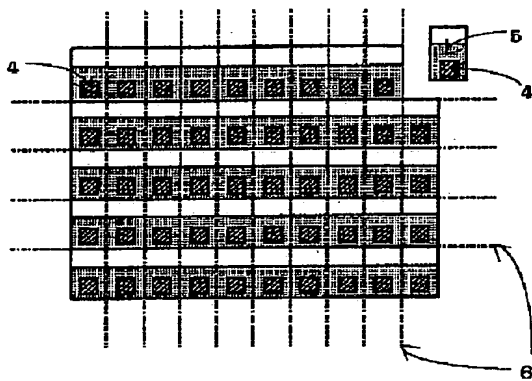
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 伊佐 功

群馬県渋川市半田 2 4 7 0 番地 日本カー  
リット株式会社中央研究所内